

Abstract attached

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-1852

(43)公開日 平成6年(1994)1月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/03	C E Y	9268-4 F		
C 0 8 K 5/00	K A J	7242-4 J		
9/02	K C N	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				
C 0 9 D 11/02	P T F	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-185851

(22)出願日 平成4年(1992)6月19日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 仁科 博喜

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 水野 昇

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 果嶋 等

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 水性顔料分散体

(57)【要約】

【目的】カルシウムレーキモノアゾ顔料を水性印刷インキに適用した場合の粘度の経時上昇、濃度や光沢の低下、色相の変化を生ずるという問題点を解決する。

【構成】可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性樹脂とからなる水性顔料分散体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性樹脂とからなる水性顔料分散体。

【請求項2】 可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノアゾ顔料の水スラリーに無機酸亜鉛塩を添加して表面処理を施した表面処理顔料と水性樹脂とからなる水性顔料分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水性顔料分散体、特に、水性印刷インキとして有用な水性顔料分散体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、 $\beta$ -オキシナフトエ酸等のオキシナフトエ酸類をカップラー成分としてカップリングしてなるモノアゾレーキ顔料は、印刷インキ、塗料、プラスチック着色等の各種用途に広く使用されている。モノアゾレーキ顔料は、耐水性が必ずしも十分とはいえず、印刷工程上のトラブルが生じやすい。従って、顔料の表面処理等により顔料自身の耐水性を向上させる検討がなされていた。

【0003】なかでも、C. I. ピグメントレッド57:1を水性印刷インキ、例えば、水性グラビア印刷インキ、水性フレキソ印刷インキ等に使用した場合、インキ調整中の粘度の上昇、インキ調整後の増粘、ゲル化等の問題を生ずることがある。また、このインキを用いて得られた印刷物は、有機溶剤系の印刷インキから得られたものに比較して光沢および濃度が低下し、色相が青味赤色から黄味赤色へ変化するという問題を有している。このため、C. I. ピグメントレッド57:1を水性インキ用顔料として用いることは困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分とし、 $\beta$ -オキシナフトエ酸等のオキシナフトエ酸類をカップラー成分としてカップリングしてなるカルシウムレーキモノアゾ顔料を水性印刷インキに適用した場合の粘度の経時上昇、濃度や光沢の低下、色相の変化を生ずるという問題点を解決するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本願の請求項1の発明は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフトエ酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノアゾ顔料と、無機酸亜鉛塩と、水性樹脂とからなる水性顔料分散体であり、請求項2の発明は、可溶性基を有する芳香族アミンをジアゾ成分としオキシナフト

エ酸類をカップラー成分とするカルシウムレーキモノアゾレーキ顔料の水スラリーに無機酸亜鉛塩を添加して表面処理を施した表面処理顔料と水性樹脂とからなる水性顔料分散体に関する。

【0006】本発明における可溶性基を有する芳香族アミンとしては、例えば、1-アミノ-4-メチルベンゼン-2-スルホン酸（p-トルイジン-m-スルホン酸）、1-アミノ-4-メチル-5-クロルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-クロル-5-メチルベンゼン-2-スルホン酸、1-アミノ-4-メチルベンゼン-3-スルホン酸、1-アミノ-3-メチル-4-スルホン酸等がある。本発明のモノアゾ顔料のカップラー成分としては、 $\beta$ -オキシナフトエ酸が代表的であるが、ナフタリン環の置換可能位置にメチル基、エチル基等の低級アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子で置換された置換 $\beta$ -オキシナフトエ酸でもよい。

【0007】本発明のカルシウムレーキモノアゾ顔料は、公知の方法により製造することができる。すなわち、可溶性基を有する芳香族アミンを常法によりジアゾ化した溶液に、 $\beta$ -オキシナフトエ酸類をアルカリ性溶液に溶解させたカップラー溶液を滴下することによってカップリング反応させる。レーキ化は、塩化カルシウム、硝酸カルシウムのようなカルシウム塩の水溶液としてジアゾ成分中に添加し、カップリングと同時に進めてもよいし、カップリング反応で得られたモノアゾ染料の溶液中にカルシウム塩の水溶液を添加して行ってもよい。

【0008】本発明のカルシウムレーキモノアゾ顔料はロジンによる処理が施されていてもよい。ロジン処理をすることにより色の透明性および濃度が改良されるので好ましい。顔料のロジンによる処理は、モノアゾ染料にロジンのアルカリ可溶塩を添加して行ってもよいし、予め、カップラー成分中にロジンの可溶性塩として添加しておいてもよい。ロジンの使用量としては顔料に対して30重量%以下、好ましくは、1~10重量%である。

【0009】本発明は上記カルシウムレーキモノアゾ顔料に無機酸亜鉛塩を添加して水性顔料分散体とするものである。無機酸亜鉛塩としては、例えば、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛等がある。

【0010】無機酸亜鉛塩はカルシウムレーキモノアゾ顔料に0.5~10重量%、好ましくは、1~5重量%を配合することにより得られる。無機酸亜鉛塩の配合量が0.5重量%より少ないと、水分分散体とした時に、粘度の上昇、色相の変化が避けられず、逆に5重量%、特に10重量%以上となると、色の鮮明性が低下し、また、光沢も低下するので好ましくない。

【0011】無機酸亜鉛塩は、カルシウムレーキモノアゾ顔料にドライブレンドしてもよいし、モノアゾ染料水溶液または顔料の水スラリー中に添加してもよい。場合によっては、ジアゾ成分中に予め添加しておくこともで

きる。好ましくは、顔料スラリー中に添加し、pHを8以上、好ましくは、pH9～12として5～90分間保つ。この処理により顔料の表面が亜鉛塩の加水分解により生じた水酸化亜鉛により表面処理されるものと考えられる。また本発明の水性顔料分散体を製造する際、モノアゾレーキ顔料と無機酸亜鉛塩と水性樹脂とを別々に配合してもよい。

【0012】本発明の水性樹脂は、スチレン-アクリル共重合体系、スチレン-マレイン酸共重合体系、アクリル共重合体系、アルキド系、エポキシ系、ポリエステル系、ウレタン系等の水分散樹脂又は水溶性樹脂があるが、特に、スチレン-アクリル共重合体系の水分散性樹脂が好ましい。

【0013】スチレン-アクリル共重合体系樹脂は、例えば、スチレン10～50重量%、(メタ)アクリル酸5～40重量%および(メタ)アクリル酸アルキルエステル10～35重量%をエマルジョン重合して得られる分子量が1000～500000、酸価が10～500の樹脂である。上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等がある。上記水分散性樹脂は、乳化剤を添加した水性媒体に上記モノマーの混合物を滴下して乳化重合することによって製造することができる。乳化剤の代わりに又は乳化剤と併用して高分子量の分散剤を使用してもよい。

【0014】本発明の本発明の水性顔料分散体は製造方法は、本発明顔料組成物を水性樹脂にペイントコンディショナーまたはジャーミル等の分散機により分散せれば良い。又、水性樹脂のカルシウムレーキ顔料を上記と同様に分散させた顔料分散体に無機酸亜鉛塩を添加してもよい。水性顔料分散体中の顔料濃度は5～40重量%である。このうち、顔料濃度が30重量%以上のものは、印刷インキや塗料のコンクベースとして使用することができる。以下、実施例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を、%は重量%をそれぞれ表す。

#### 【0015】実施例1

p-トルイジン-m-スルホン酸18.7部を水300部および苛性ソーダ4部に溶解させる。35%塩酸23部を加え、酸析後、水200部を加え、0℃に冷却する。水25部に溶解した亜硝酸ソーダ7部を加え、35%塩化カルシウム水溶液58部を加え、3℃以下で30分攪拌したものをジアゾ成分とする。一方、β-オキシナフトエ酸18.7部を水200部、苛性ソーダ9.1

部に溶解させ、10%ロジンソーパ42.4部(色素分に対し10%)を加えたものをカップラー成分とする。

【0016】ジアゾ液にカップラー成分を3分間を要して滴下し、カップリング反応、レーキ化反応を行う。なお、カップリング、レーキ化終了時のpHは11.2であった。この顔料スラリーに、硝酸亜鉛5.9部を水50部に溶解した液を加えるとpHは7.1まで下がった。4.8%水酸化ナトリウム溶液でpHを11.0に調整し、30分間攪拌した後、80℃に加熱し、さらに30分間攪拌した。口過、水洗後、乾燥して48.8部の表面処理アゾレーキ顔料(A2)を得た。又、硝酸亜鉛添加前の顔料スラリーを口過、乾燥したモノアゾレーキ顔料(A1)を作製した。

#### 【0017】実施例2

10%ロジンソーパを添加しないこと以外は、実施例1と同様にして表面処理アゾレーキ顔料(B1)および硝酸亜鉛により処理を施さないモノアゾレーキ顔料(B2)を得た。

#### 【0018】実施例3

実施例1で得られた顔料スラリーに硝酸亜鉛に代えて塩化亜鉛4.1部を添加して実施例1と同様にして表面処理顔料(A3)を得た。

#### 【0019】実施例4

実施例1で得られた乾燥顔料(A1)に硝酸亜鉛0.5部をドライブレンドして顔料(A4)を得た。

#### 【0020】実施例5

実施例1で得られた乾燥顔料(A1)に炭酸亜鉛0.33部をドライブレンドして顔料(A5)を得た。

【0021】各例で得られた顔料を以下の方法で水性グラビアインキ試験を行った。顔料11部、スチレンアクリル酸系水性ワニス(LOX GT EXTENDER、東洋インキ製造株式会社製)34.5部およびガラスビーズ(直径3mm)150部をガラスビン容器に入れ、ペイントコンディショナーで90分間分散した後、水性ワニス54.5部を加え、水性インキを調整した。この調整後の水性インキの粘度および色相の結果を表1に示した。又、調整したインキを40℃で1週間経時促進させた後の粘度および色相の結果、および調整時インキから経時インキへの色差の結果も表1にまとめた。

【0022】色相(H値)および色差(ΔE値)は、分光測色計で測定した。色相(H値)は、値が大きいほど黄味赤色を示し、値が小さいほど青味赤色を示す。また、色差(ΔE値)は、値が小さいほど変化が小さいことを示す。

#### 【0023】

#### 【表1】

	5 粘度(BM 型回転粘度計) 6rpm/60rpm[ <i>cps</i> ] 25 °C		6 色相 (H 値 [RP] )		色差 ( $\Delta E$ 値)
	調整時 <i>分</i>	経時 <i>分</i>	調整時 <i>分</i>	経時 <i>分</i>	
顔料 A 1	150/130	ゲル化	3. 9 0	4. 5 3	6. 3 7
顔料 A 2	210/143	290/191	3. 8 0	3. 8 8	0. 6 6
顔料 A 3	290/181	410/218	3. 7 8	3. 9 1	0. 7 4
顔料 A 4	330/190	1440/620	4. 1 8	4. 2 9	1. 3 8
顔料 A 5	170/118	1600/694	3. 9 7	4. 2 0	1. 7 4
顔料 B 1	190/122	3280/1030	4. 2 4	5. 2 8	7. 5 2
顔料 B 2	280/128	320/173	4. 0 1	4. 2 0	1. 5 1

## 【0024】

【発明の効果】本発明の水溶性顔料分散体は、増粘、ゲル化が起こらず、濃度の低下、色相の変化についても、従来の顔料をそのまま使用する場合に比べて著しく改良された。又、従来、有機溶剤型印刷インキが使用されてい\*

\*るグラビア印刷インキに代わって、水性印刷インキとして使用できるので、有機溶剤への大気中への揮散が低減でき、安全衛生性の点においても優れた印刷インキを提供できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
// C 0 9 C 1/04

識別記号  
PAF

庁内整理番号  
6904-4J

F I

技術表示箇所

Go to Doc#

Print

Jan 11, 1994

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TOXW

C08J003/03

1992JP-0185851

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS PIGMENT DISPERSE NON GEL AQUEOUS PRINT INK GRAVURE PRINT  
COMPRISE CALCIUM LAKE MONO AZO PIGMENT AROMATIC AMINE OXY NAPHTHOIC ACID DIAZO  
COMPONENT INORGANIC ZINC SALT AQUEOUS RESIN

DERWENT-CLASS: E24 G01 G02

CPI-CODES: E21-C10; E21-C16; G02-A04B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A430 A940 C017 C100 C106 C108 C307 C316 C510 C530  
C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 M411  
M782 M903 M904 Q332 R024

Markush Compounds

199406-C0501-M

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P 0517U 0843U 1926S 1966S 1036U  
0758U 1784U 1674U 1503U 1767U 1694S

Chemical Indexing M4 \*02\*

Fragmentation Code

A220 A960 C710 G015 G023 G111 G221 H4 H401 H441  
H8 J0 J011 J1 J131 K0 K4 K431 K5 K534  
M1 M122 M145 M210 M211 M240 M281 M320 M411 M510  
M520 M532 M540 M630 M782 M903 M904 Q332 R024 W002  
W031 W111 W122 W131 W321 W334 W543

Specific Compounds

07121M

Registry Numbers

1278P 1544S 1732U 1532P 1779P 0517U 0843U 1926S 1966S 1036U  
0758U 1784U 1674U 1503U 1767U 1694S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-020530

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#